

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-092387

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

H01L 27/10

H01L 29/66

(21)Application number : 2001-284762

(71)Applicant : DOI AKIRA

(22)Date of filing : 19.09.2001

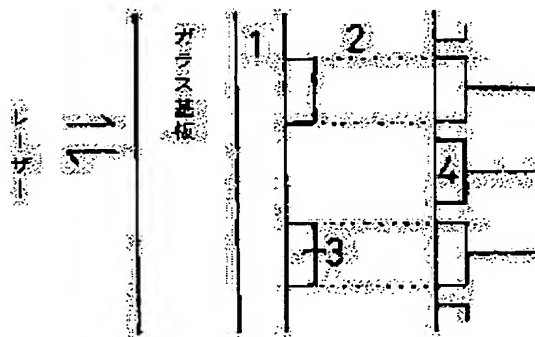
(72)Inventor : DOI AKIRA

(54) STORAGE ELEMENT USING ION CONDUCTION OF ION CONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a storage element using the ion conduction of an ion conductor.

SOLUTION: In this storage element, a voltage is applied to an ion conductor so that structural change accompanied with ion conduction can be induced right below an electrode, and the presence or absence of physical change accompanied with this is detected as the presence or absence of storage. In an embodiment, a voltage is applied to a silver containing glass so that a blackened layer accompanied with the structural change of the silver containing glass can be generated right below a transparent electrode, and the presence or absence of the blackened layer generated in this way is used. This invention includes every storage element using the physical change to be generated according to a structural change generated right below the electrode when a voltage is applied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3593582

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開2003-92387

(P2003-92387A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 27/10
29/66

識別記号

4 5 1

F I

H 0 1 L 27/10
29/66

テーム(参考)

4 5 1 5 F 0 8 3
C

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-284762(P2001-284762)

(22)出願日 平成13年9月19日(2001.9.19)

(71)出願人 301059754

土井 彰

愛知県春日井市高座台4丁目3-6

(72)発明者 土井 彰

愛知県春日井市高座台4丁目3-6

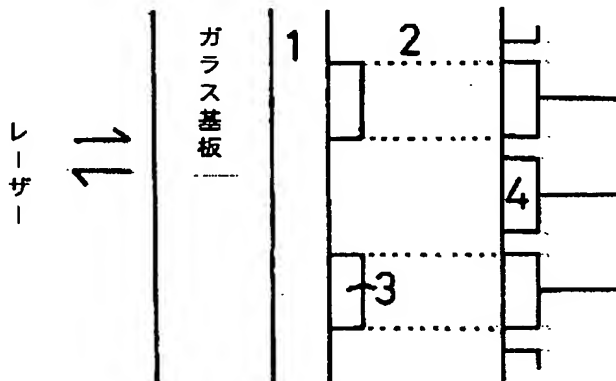
Fターム(参考) 5F083 FZ01

(54)【発明の名称】 イオン伝導体のイオン伝導を利用した記憶素子

(57)【要約】

【課題】イオン伝導体のイオン伝導を利用する記憶素子を提供する。

【解決手段】本発明は、イオン伝導体に電圧印加することで、電極直下にイオン伝導に伴う構造変化を惹起せしめ、それに伴う物性変化の有無を記憶の有無として検出する形の記憶素子に関わるものである。実施例では、銀含有ガラスの電圧印加により、透明電極直下に、当該ガラスの構造変化による黒化層を生じさせ、こうして作った黒化層の有無を利用する。本発明は、電圧印加で電極直下に生じた構造変化に伴って生じる物性の変化を利用するあらゆる記憶素子を包含する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオン伝導体の電圧印加により電極直下に生ぜしめた構造変化を利用した、データの書き込み、読み出し、および消去が可能な記憶素子。

【請求項 2】メタ磷酸銀ガラスのような銀を多量に含むガラスあるいは結晶を電解質として、これに交流あるいは直流電圧を印加することで、希望ドットの電極直下に黒化層を形成させ、電圧を印加していないドットとの黒化層の有無を記憶の有無に反映させ、また熱線レーザーの照射による溶解で黒化層を透明に戻すことで黒化層の与えるデータを消去せしむることを特徴とする記憶素子。

【請求項 3】イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの電極直下に当該イオンの欠乏層を生ぜしめ、その高い電気抵抗値を利用して、電圧を印加していないドットとの電気抵抗の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射でイオン欠乏層を元に戻すことで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子。

【請求項 4】イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの電極直下に当該イオンの欠乏層を生ぜしめ、欠乏層の有する分極が与える電気容量を利用して、電圧を印加していないドットとの電気容量の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射でイオン欠乏層を元に戻すことで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子。

【請求項 5】アルミのような、酸化しやすく、酸化すると永久双極子により大きい誘電率を持つ金属を陽極として、イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの陽極直下に当該金属の酸化物を形成させ、その有する大きい電気容量を利用して、電圧を印加していないドットとの電気容量の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射で酸化物を溶解することで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、イオン伝導体の電圧印加によるデータの書き込みと、熱線レーザー照射によるデータの消去を高速に行う記憶素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】データの書き込み、読み取り、消去ができるイオン伝導体、とくにカルコゲナイド・ガラス、を用いた記憶素子は従来もある。しかし、これは、レーザーによってガラスを結晶化させ、こうして得られた結晶領域とガラス領域での光反射強度の差異を記憶の有無として見る記憶素子であり（図 5、菅谷寿鴻、応用物理学会誌 1998 年 1 月号 3 頁より）、構造は、ガラスあるいはプラスチック基板上に何層にも積層した複雑なものである。また、カルコゲナイド・ガラスのような組成では、環境による酸化等による機能の劣化は避けられず、種々の保護膜の必要がある。また、データの書き込み、読み取り、消去といった全ての過程にレーザーを利

用している限り、ハレーション等により、ドットの寸法をある限度以下に小さくは出来ない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸化等の自然環境下での劣化に強い酸化物イオン伝導体も包含した、目的に応じた適切なイオン伝導体を選択使用して、これに電圧を印加することで、電極直下に生成されるイオン欠乏層あるいは酸化物等生成物の有無を、デジタル信号のオン/オフとして検出する形の、集積度の高い記憶素子を得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するために、請求項 1 の発明は、イオン伝導体の電圧印加により電極直下に生ぜしめた構造変化を利用した、データの書き込み、読み出し、および消去が可能な記憶素子である。

【0005】また、請求項 2 の発明は、メタ磷酸銀ガラスのような銀を多量に含むガラスあるいは結晶を電解質として、これに交流あるいは直流電圧を印加することで希望ドットの電極直下に黒化層を形成させ、電圧を印加していないドットとの黒化層の有無を記憶の有無に反映させ、また熱線レーザーの照射による溶解で黒化層を透明に戻すことで黒化層の与えるデータを消去せしむることを特徴とする記憶素子である。

【0006】また、請求項 3 の発明は、イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの電極直下に当該イオンの欠乏層を生ぜしめ、その高い電気抵抗値を利用して、電圧を印加していないドットとの電気抵抗の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射でイオン欠乏層を元に戻すことで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子である。

【0007】また、請求項 4 の発明は、イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの電極直下に当該イオンの欠乏層を生ぜしめ、その有する永久分極の与える電気容量を利用して、電圧を印加していないドットとの電気容量の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射でイオン欠乏層を元に戻すことで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子である。

【0008】また、請求項 5 の発明は、アルミのような、酸化しやすく、酸化すると永久双極子により大きい誘電率を持つ金属を陽極として、イオン伝導体に電圧印加することで、希望ドットの陽極直下に当該金属の酸化物を形成させ、その有する大きい電気容量を利用して、電圧を印加していないドットとの電気容量の差異を記憶の有無に反映させ、また、熱線レーザーの照射で酸化物を溶解することで記憶を消去せしむることを特徴とする記憶素子。

【0009】

【発明の実施の形態】今まで、記憶素子としては種々の構造の素子が発明され、用途に応じて使い分けられてき

3

たが、イオン伝導体のイオン伝導性そのものを利用した記憶素子はなかった。本特許は、はじめて、イオン伝導体に電圧印加することで、イオンの伝導に伴う構造変化を電極直下に惹起せしめ、それに伴って生じる物性の変化の有無をデジタル信号として検出することを目的とする記憶素子の発明にかかわるものである。

【0010】イオン伝導体に直流あるいは交流電圧を印加すると、その電気応答は、低温、低電場、あるいは高周波領域では、イオン伝導体そのものの等価回路である $RbCb$ 並列回路で表示できる。しかし、高温、高電場、あるいは低周波領域では、たとえば正イオン伝導体でいうと、電圧印加により正イオンが伝導し、これに伴って陽極直下に（印加条件で変わるが）数ミクロンあるいはそれ以上の厚さの正イオン欠乏層ができ、その等価回路である $RpCp$ 並列回路が、イオン伝導体本体の $RbCb$ 並列回路に直列に加わった形の等価回路として表示される。

【0011】電圧印加条件によるこのような電気応答の変化は、イオン欠乏層の構造変化を伴う。イオン伝導体には、大きく分けて結晶とガラスがあり、それらの主なる電荷担体には、正イオンと負イオンがある。したがって、電荷担体の種類によって、陽極直下あるいは陰極直下に、正イオンあるいは負イオンの欠乏層ができる。そしてしばしば、イオンの欠乏に伴って、イオン欠乏層に構造変化が起きる。あるいは、電極の材料によっては、電圧印加によって、電極直下に電極イオンの注入層、あるいは電極金属の酸化層などの、イオン伝導体本体とは異なった組成の新しい相ができる。電極直下のこういう構造変化は、種々の物性、たとえば光吸収、電気伝導度、あるいは誘電率、の変化を惹起する。本特許は、イオン伝導体に直流あるいは交流電圧を印加することによって、電極直下に構造変化を生ぜしめ、これに伴って希望の物性に、電圧を印加した部分と印加しない部分で差異を生ぜしめ、これをデジタル信号のオン／オフとして検出することを目的とする。

【0012】

【実施例】以下に、例として、銀イオン伝導体のひとつであるメタ燐酸銀ガラスを用いた実験を記述する。当該ガラスの両面に金を電極として蒸着し、140度（ガラス転移温度より20度下）で、最大1000V/cmまでの直流電場を、 10^{-4} 秒から10秒までの任意時間印加した。印加は単一パルスあるいは種々の持続時間のパルス列で行った。電極としては、金以外に、銀、白金、およびアルミを用いた。また応用として、透明電極であるITO膜を当該ガラス表面に付着させて、同様の実験を行った。

【0013】当該ガラスに直流電圧印加すると、陽極直下に黒化層ができた。たとえば500V/cmで10秒間印加すると、黒化層の厚さは19ミクロンほどとなった。電子プローブマイクロアナリシスで調べると、黒化

4

層は銀イオン欠乏層そのものであり、また、銀イオンの欠乏に伴って PO_3^- イオンの蓄積が見られた（図2）。黒化層では、構造が、ガラス本体の構造からずれて、 P_2O_5 類似の構造に変化していることが、X線光電子分光スペクトルでの酸素の1sピーク（図3）の α/β 比から示唆された。実際、イオン伝導ガラスに電圧印加することによって電極近傍の構造が変わることは、ソーダカリ鉛ケイ酸塩ガラスの赤外反射スペクトルが、電圧印加によってシリカガラスのそれに近くなった、という報告（D. E. Carlson, K. W. Hang and G. F. Stockdale, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 295）からも示唆されている。黒化は、イオン欠乏層での、イオン欠乏に伴う構造変化により、銀—酸素の原子間距離がある臨界値（0.226nm）よりも小さくなることにより、光吸収端（バンドギャップ）が小さくなって、可視光線を吸収する（図4）ようになったため、と帰属される。ここで4eV近傍での鋭い吸収は、ガラス本体の吸収端である。

【0014】このようにして作った黒化層は、一度作ってしまうと、表面をレーザー加熱などの手段で溶融させない限り、消去することはできなかった。ここで、黒化層の厚さは、電圧印加中に流れた電気量によっても、あるいは電極材料によっても変わる。たとえば、白金を陽極に用いたばあいには、白金は、基本的には金と同様のイオン遮断電極ではあるが、それでも金よりもガラス中に注入されやすいため、黒化層の厚さは低下する。銀電極のばあいは、電圧印加によって銀陽極から銀イオンが極めて容易にガラス中に注入されるので、銀イオン欠乏層、したがって黒化層、はできない。一方、アルミ陽極では、電圧印加によって、銀イオンの伝導よりも陽極酸化のほうが真っ先に進行してしまうので、これも黒化層はできない。以上のように、電極を選び、パルスの印加時間を変えることで、陽極直下に任意の厚さの黒化層をつくることことができる。また、応用として、透明電極としてITO膜をつけた当該ガラスについて、ITO膜を正極として直流電圧を印加したら、金陽極のばあいと同様の黒化層ができた。

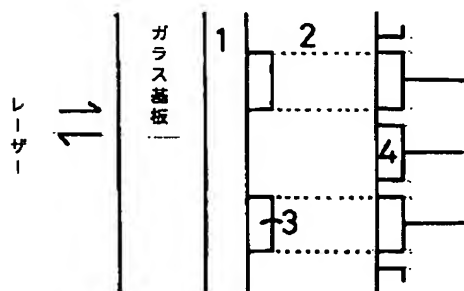
【0015】以上は、電圧印加によって陽極直下に黒化層を作った例であるが、イオン伝導体によっては、また実験条件によっては、黒に限らず種々の着色層を電極直下に作ることは可能であろう。また、電圧印加は、電極近傍で、光吸収のみならず、種々の物性に変化を生ぜしめる。たとえば、前記のメタ燐酸銀ガラスのばあいでも見られたが、電圧印加によって生じたイオン欠乏層の電気抵抗 Rp は、イオン伝導体そのものの電気抵抗 Rb よりも何桁も高く、実験条件によっては検出不可能なほど高くなる（土井彰、Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, edited by N. S. Nalwa (Academic Press, USA, 2000), Vol. 5, pp. 1-45）。また、そもそもイオン欠乏層そのものは電気2重

層であり、印加電場の大きさや印加時間、あるいは温度によって、その電気容量は、通常のイオン伝導体の 10^{-11} F/cm から 10^{-6} F/cm 程度まで自由に換えられる（土井、前掲文献）。さらに、アルミを陽極としたばあいには、電圧印加による陽極酸化によって、永久電気双極子による極めて大きい電気容量を持つ酸化層を、陽極直下につくることができる。

【0016】以上の基礎実験の結果に鑑み、本発明は、メタ燐酸銀ガラスに限らず、あらゆるイオン伝導体について、適切な電極をつけたあと直流あるいは交流電圧を印加することによって、電極直下に構造変化を惹起せしめ、それに伴って起こる希望の物性の変化を、デジタル信号のオン／オフとして検出する、消去可能な記憶素子をつくることを目的とする。記憶ドットを、従来技術のごとく、ガラスのレーザー加熱による結晶化の有無で実施するばあいには、照射光のハレーションなどによりドットはある大きさ以下にはできない。が、本発明のように記憶ドットを電氣的につくるばあいには、電極のパターニングの微小化で、従来技術よりも記憶ドットの集積度を高めることができる。

【0017】1例として、電圧印加による黒化の有無を記憶素子に用いるやり方を記述する（図1）。透明電極を付着させたガラス基板の透明電極側に、所定のイオン伝導体を何らかの手段で付着せしめ、反対面に例えば銀電極のドットパターンを印刷する。各電極ドットにはリード・ラインを付着している。両電極間に所定の電圧を、所定温度で、所定時間だけ印加することで、希望の厚さの黒化層を希望のドットにつくる。デジタル信号は、検出レーザー光を照射して、反射光の大小で判定する。当然、黒化層からの反射光は弱く、黒化層のないドットからの反射光は、透明なガラス基板と透明電極と透明なイオン伝導体膜を経ての銀電極からの強い反射のため、強い。また、黒化層の消去は、ガラス基板側からの

【図1】



熱線レーザー照射による表面の融解でなされる。このようにして、電圧印加による黒化の有無を用いた、消去可能な不揮発記憶素子を作ることができる。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来技術のレーザー加熱による記憶ドットより集積度の高い記憶ドットを、電極のパターニングを微小化することで達成できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の実施例のひとつで、透明電極直下の黒化層の有無を記憶の有無として判定する記憶素子の説明図である。

【図2】メタ燐酸銀ガラスに直流電圧印加したときの、金陽極直下での銀、燐、および酸素原子の濃度分布を示す図である。深さ19ミクロンまでが黒化層である。

【図3】メタ燐酸ガラスの透明部分と黒化部分でのX線光電子分光スペクトルでの酸素1sピークの比較図である。黒化すると、ガラス構造が変化して、燐酸ガラスに類似した構造になることが、 α/β 比の違いから判る。

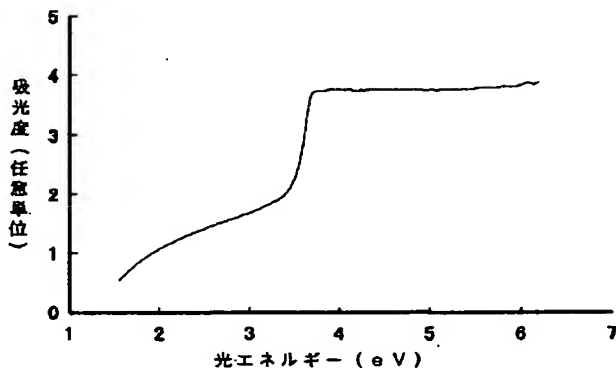
20 【図4】黒化した部分の光吸収スペクトルを示す図である。可視部（1.7-3.5 eV）の幅広い吸収が黒化を与えている。3.7eV付近の鋭い吸収は、ガラス本体の吸収端である。

【図5】従来の、カルコゲナイド・ガラスのレーザー加熱による結晶化を利用した記憶素子の例を示す図である。

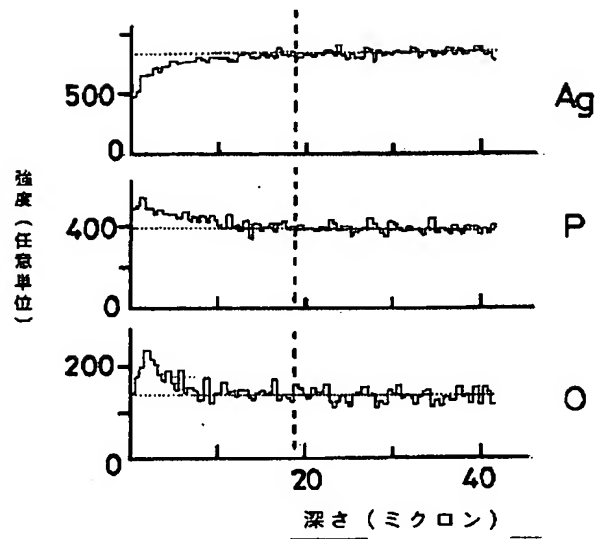
【符号の説明】

- 1 透明電極
- 2 イオン伝導体
- 30 3 黒化層
- 4 銀電極
- 5 結晶化ドット
- 6 透明ガラスドット

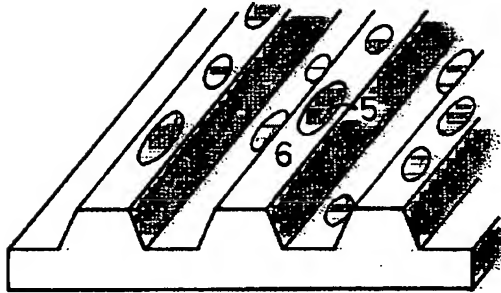
【図4】



【図2】



【図5】



【図3】

